

## 试验研究

不锈钢表面纳米  $\text{TiO}_2$  膜的制备及其耐蚀性能周幸福<sup>1</sup>, 褚道葆<sup>1</sup>, 林昌健<sup>2</sup>

(1. 安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241000;

2. 厦门大学材料科学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

[摘 要] 电化学方法合成钛酸乙酯, 加入乙酰丙酮改性, 经溶胶-凝胶过程在不锈钢表面制备了纳米  $\text{TiO}_2$  晶膜。FTIR、AFM 和 XRD 法分别对  $\text{TiO}_2$  膜进行了表征, 基体表面修饰的  $\text{TiO}_2$  膜具有均匀完整的纳米结构, 晶粒粒径 20 nm, 晶型结构主要为锐钛矿型, 采用阳极极化曲线和浸泡实验测试了纳米  $\text{TiO}_2$  晶膜在硫酸介质中的腐蚀行为, 实验表明不锈钢表面覆盖纳米  $\text{TiO}_2$  晶膜后耐蚀性能大幅度提高。

[关键词] 电合成; 纳米  $\text{TiO}_2$  晶膜; 耐蚀性能

[中图分类号] TG174.461

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-1560(2002)07-0004-02

Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Coating for Stainless Steel and Its Corrosion ResistanceZHOU Xing-fu<sup>1</sup>, CHU Dao-bao<sup>1</sup>, LIN Chang-jian<sup>2</sup>

(1. Institute of Organic Chemistry, College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000; 2. State Key Laboratory for Physics Chemistry of Solid Surfaces, Department of Materials Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  film was prepared on the surface of stainless steel by sol-gel process. AFM and XRD were used to investigate the surface morphology and structure of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  film. Polarization curves showed that there was an increase of anticorrosion property in stainless steel coating with nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  film in 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution.

**Key words:** nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  film; surface morphology; corrosion resistance

## 1 前言

如何提高不锈钢在硫酸介质中的耐腐蚀性能, 一直是世界各国研究的热点, 共同做法是不断开发研制高合金不锈钢和镍基合金作为耐硫酸用材, 但这些合金中含有大量贵重金属而不易广泛应用。寻找一种简捷有效、成本低廉的表面技术方法, 改善普通不锈钢的耐蚀性能则是一件十分有意义的工作<sup>[1]</sup>。

钛及其合金表面由于生成一层致密的  $\text{TiO}_2$  膜而具有极好的耐蚀性能, 而  $\text{TiO}_2$  纳米晶膜由于具有特殊的物理化学性能已在半导体、太阳能转换、催化剂、高能电池、环境保护等领域受到广泛关注。制备  $\text{TiO}_2$  膜的方法很多, 主要有热氧化、化学氧化、阳极氧化、电沉积、溶胶-凝胶、离子溅射沉积和化学气相沉积等<sup>[2]</sup>。本文采用电化学方法合成得到  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , 再经溶胶-凝胶过程在不锈钢表面制成  $\text{TiO}_2$  纳米晶膜, 从而提高不锈钢在硫酸介质中的

耐蚀性能。使用原子力显微镜 (AFM); X 射线衍射 (XRD) 对膜的表面形貌及晶型结构进行表征, 用动电位极化曲线法研究了不锈钢表面  $\text{TiO}_2$  纳米晶膜在硫酸介质中的耐蚀行为。

在不锈钢表面修饰  $\text{TiO}_2$  膜提高不锈钢耐蚀性能, 动电位极化曲线表明在 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的耐蚀行为有了明显提高, 钝化区增宽, 致钝电流  $i_p$  大幅度下降。电化学方法合成得到前驱体  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , 加入乙酰丙酮改性, 经溶胶-凝胶过程在不锈钢 SUS304 表面制成  $\text{TiO}_2$  纳米晶膜, 不锈钢表面修饰  $\text{TiO}_2$  膜均匀完整具有纳米结构, 晶粒粒径 20 nm, 晶型结构主要为锐钛矿型。

## 2 试 验

2.1  $\text{TiO}_2$  纳米晶膜的制备

试剂均为分析纯, 无水乙醇和有机胺导电盐使用前均进一步除水, 采用工业纯钛 ( $\text{TA}_1$ ) 为“牺牲”阳极。电解电源为 WY-302 晶体管稳压电源, 电解槽自己设计。处理后的钛片作阳极, 取 5 mmol/L 四乙基溴化胺的乙醇溶液 50 ml 为电解液, 控制电流密度为 400 A/m<sup>2</sup>, 在温度为 50~70 °C 电解 5 h, 得到淡黄色溶液, 试

[收稿日期] 2001-12-29

[基金项目] 国家自然科学基金及安徽省自然科学基金(00046112); 安徽省教委自然科学基金(99j10075)。

验操作均在无水条件下进行<sup>[3]</sup>。不锈钢基片制成圆柱形样片,表面经金相砂纸磨光并用丙酮、二次蒸馏水洗净晾干。将电解合成的Ti(OEt)<sub>4</sub>乙醇溶液前聚体加入少量乙酰丙酮改性后,再加入少量蒸馏水使其水解成溶胶,采用提拉法使不锈钢表面形成薄膜,在红外灯下干燥和马弗炉中450℃烧结30 min,得到与基体结合牢固的均匀完整的彩色TiO<sub>2</sub>纳米晶膜,可重复上述操作增加膜厚度。

## 2.2 极化曲线测量

将已成膜的不锈钢样片焊上导线,用绝缘高聚物涂封其他暴露部分制成测量电极,采用动电位法测量电极在10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>介质中的极化曲线,同时测量基体电极样片的极化曲线以作对比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不锈钢表面纳米TiO<sub>2</sub>晶膜的特征

电解液经蒸馏提纯后的红外谱图证明了电化学溶解钛生成了钛酸乙酯,图1中所示的峰与文献提供的钛醇盐FTIR谱符合。451 cm<sup>-1</sup>和606 cm<sup>-1</sup>附近是Ti—O键的强吸收,1 035 cm<sup>-1</sup>附近是Ti—O—C中C—O键的强吸收,1 446 cm<sup>-1</sup>附近是C—H的弯曲振动,2 967 cm<sup>-1</sup>附近是C—H的伸缩振动。

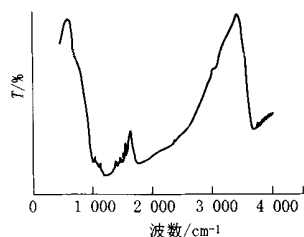


图1 不锈钢表面TiO<sub>2</sub>晶膜的FTIR谱

图1显示的是白色粉末前体的FTIR谱,2 967 cm<sup>-1</sup>附近的C—H伸缩振动完全消失,在576 cm<sup>-1</sup>附近有强吸收,是Ti—O键的强吸收,3 392 cm<sup>-1</sup>和1 624 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰对应吸附水和水合水的吸收,一般认为,此为钛酸乙酯的水解产物TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O。

图2是TiO<sub>2</sub>纳米膜的XRD图,TiO<sub>2</sub>的XRD标准图对比表明不锈钢表面TiO<sub>2</sub>纳米晶膜主要为锐钛矿型,其中有少部分金红石型。晶格尺寸通过Scherrer方程计算为20 nm。

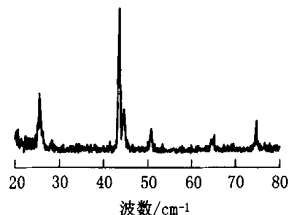


图2 TiO<sub>2</sub>纳米晶膜的XRD图

不锈钢基体的纹路清晰可见,表明膜是透明的和完整连续的,且在日光下呈现彩色。图3为利用原子力显微镜技术测试得到的不锈钢表面修饰TiO<sub>2</sub>纳米晶膜的AFM形貌,可以看出,TiO<sub>2</sub>膜表面由纳米颗粒组成,表面较为平整。

### 3.2 耐蚀性能的测试

图4为不锈钢(奥氏体18-8)表面TiO<sub>2</sub>纳米晶膜与基体不锈

钢在10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的动电位极化曲线。与基体相比,耐蚀性能有了很大提高,比较两种极化曲线发现,不锈钢TiO<sub>2</sub>膜电极的钝化区比基体电极明显增宽,致钝电流*i<sub>p</sub>*大幅下降,超钝电位向正移0.25 V。可以认为不锈钢TiO<sub>2</sub>纳米膜电极的耐蚀性能比基体电极有了很大提高。把不锈钢TiO<sub>2</sub>膜电极在10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>介质中浸蚀7 d后,经显微镜观察发现,不锈钢表面TiO<sub>2</sub>膜仍均匀完整地

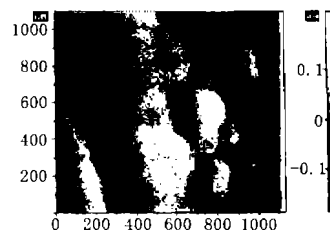


图3 TiO<sub>2</sub>纳米晶膜的AFM图

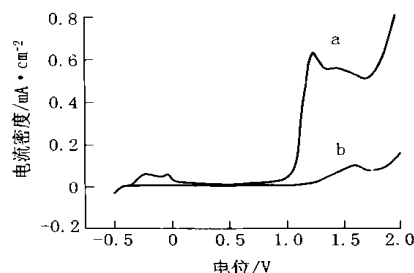


图4 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的动电位极化曲线

a—奥氏体18-8不锈钢 b—表面修饰TiO<sub>2</sub>纳米晶膜

## 4 结论

通过将电解合成的前聚体Ti(OEt)<sub>4</sub>加入乙酰丙酮水解、干燥、煅烧,可在不锈钢表面制成均匀完整结合牢固的彩色透明TiO<sub>2</sub>纳米晶膜,晶粒尺寸为20 nm。不锈钢表面修饰TiO<sub>2</sub>纳米晶膜提高了不锈钢在10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的耐蚀性能,其钝化区增宽,致钝电流*i<sub>p</sub>*大幅度下降。

### [参考文献]

- [1] 刘晓东,刘焕安.FS-1耐硫酸不锈钢的研究及其应用[J],腐蚀科学与防护技术,1998,10(3):140~145.
- [2] Natarajan C, Nogami G. Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(5): 1547.

[责任编辑:张建设]

## 电镀生产线及设备转让启事

因企业转产,我公司对外低价处理国内最先进的多镀种环形、直线电镀自动生产线各一条及其它设备。欢迎来电或来人洽谈。联系电话:0577—88844332 88852353,陈先生。

浙江东方集团电镀公司

浙江省温州市林浦路1号 邮编325003